

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06033329
PUBLICATION DATE : 08-02-94

APPLICATION DATE : 09-07-92
APPLICATION NUMBER : 04182703

APPLICANT : MITSUBISHI RAYON CO LTD;

INVENTOR : AKITA TAKASHI;

INT.CL. : D02G 3/04 C08J 5/24 D02G 3/16

TITLE : BLENDED FIBER FOR REINFORCEMENT AND PREPREG CONTAINING THE FIBER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the blended fiber capable of compensating the deficiency of the toughness of a matrix resin in a fiber-reinforced composite material by adding and blending a thermoplastic fiber to carbon fiber or graphite fiber.

CONSTITUTION: The objective blended fiber for reinforcement is composed of (A) 99-80wt.% of carbon fiber or graphite fiber and (B) 1-20wt.% of a thermoplastic fiber. The component B is e.g. polyamide fiber when the matrix resin is an epoxy resin.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-033329
(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int. Cl. D02G 3/04
C08J 5/24
D02G 3/16

(21)Application number : 04-182703 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 09.07.1992 (72)Inventor : SUGIMORI MASAHIRO
GOTO KAZUYA
HAYASHI SHIGEJI
AKITA TAKASHI

(54) BLENDED FIBER FOR REINFORCEMENT AND PREPREG CONTAINING THE FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the blended fiber capable of compensating the deficiency of the toughness of a matrix resin in a fiber-reinforced composite material by adding and blending a thermoplastic fiber to carbon fiber or graphite fiber.
CONSTITUTION: The objective blended fiber for reinforcement is composed of (A) 99-80wt.% of carbon fiber or graphite fiber and (B) 1-20wt.% of a thermoplastic fiber. The component B is e.g. polyamide fiber when the matrix resin is an epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

特開平6-33329

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 2 G 3/04				
C 0 8 J 5/24		7310-4F		
D 0 2 G 3/16				

審査請求 未請求 請求項の数9 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-182703

(22) 出願日 平成4年(1992)7月9日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 杉森 正裕

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 後藤 和也

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 林 繁次

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 補強用混合繊維及びそれを用いたプリプレグ

(57) 【要約】

【目的】 優れた靱性を示す繊維強化複合材料を得るのに有用な補強用混合繊維及びそれを用いたプリプレグを提供する。

【構成】 炭素繊維または黒鉛繊維99～80重量%と熱可塑性繊維1～20重量%とからなる補強用混合繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維または黒鉛繊維99～80重量%と熱可塑性繊維1～20重量%とからなる補強用混合繊維。

【請求項2】 熱可塑性繊維がガラス転移温度(T_g)100℃以上の非晶性ポリアミドからなる繊維である請求項1記載の補強用混合繊維。

【請求項3】 熱可塑性繊維がT_g100℃以上の非晶性ポリアミドを芯とし、T_g100℃未満の結晶性ポリアミドを鞘とする芯鞘型複合繊維である請求項1記載の補強用混合繊維。

【請求項4】 熱可塑性繊維がポリイミド繊維である請求項1記載の補強用混合繊維。

【請求項5】 炭素繊維または黒鉛繊維が引張強度4500MPa以上、破断伸度1.7%以上の繊維である請求項1記載の補強用混合繊維。

【請求項6】 請求項1記載の補強用混合繊維60～80重量%と熱硬化性マトリックス樹脂40～20重量%とからなるプリプレグ。

【請求項7】 請求項2記載の補強用混合繊維60～80重量%とエポキシ系マトリックス樹脂40～20重量%とからなるプリプレグ。

【請求項8】 請求項3記載の補強用混合繊維60～80重量%とエポキシ系マトリックス樹脂40～20重量%とからなるプリプレグ。

【請求項9】 請求項4記載の補強用混合繊維60～80重量%とポリイミド系マトリックス樹脂40～20重量%とからなるプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた靱性を示す繊維強化複合材料を得るのに有用な補強用混合繊維及びそれを用いたプリプレグに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 炭素繊維等の高強度高弾性繊維を補強材とする先進複合材料は、その比強度、比弾性に優れるという特徴を活かしてスポーツ用途を中心に広く用いられてきている。

【0003】 これら先進複合材料は、一般にプリプレグとよばれる中間基材の形態で提供、利用されるため、マトリックス樹脂としてはプリプレグを積層するのに必要な適度の粘着性(タック)や柔軟性(ドレープ性)を賦与するのが容易な熱硬化性樹脂が通常用いられている。

【0004】 しかしながら、エポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂は上記の特徴以外にも、耐熱性、耐溶剤性、機械的特性に優れる等の種々の長を有する一方で靱性に乏しいため耐衝撃性に劣るという欠点を有している。特に先進複合材料を積層体として用いた場合には衝撃に対する抵抗性は層間剥離強度によって支配されることが多いため、靱性の低い熱硬化性樹脂をマトリックス

として用いた先進複合材料の耐衝撃性も低いという結果になり、そのために先進複合材料の用途、特に構造材料としての用途はかなり制限されたものとなっていた。

【0005】 この熱硬化性マトリックス樹脂の欠点を改良する方法としては、例えば、ゴム成分を添加する方法が知られているが、十分な靱性改良効果をあげるためには多量に添加する必要があり、耐熱性、耐溶剤性等の大幅な低下を招く結果となっていた。

【0006】 また熱可塑性樹脂、特に耐熱性、耐溶剤性に優れるいわゆるエンジニアリングプラスチックを添加する方法も提案されており(特開昭61-212543号、特開昭61-228016号、特開昭68-134111号など)、ゴム成分添加に比べ耐熱性、耐溶剤性等の低下が抑えられることが報告されているが、十分な靱性を得るためには多量の添加が必要であり、系全体の粘度上昇に伴うプリプレグ製造時の工程通過性の低下あるいはプリプレグのタックレベルの低下といった問題は、この方法でも依然として大きな問題点として残されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる従来の問題点を解消し、優れた靱性を示す繊維強化複合材料を得るのに有用な補強用混合繊維及びそれを用いたプリプレグを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を達成するために以下の構成をとる。

【0009】 すなわち、本発明は炭素繊維または黒鉛繊維99～80重量%と熱可塑性繊維1～20重量%とからなる補強用混合繊維、並びに該補強用混合繊維60～80重量%と熱硬化性マトリックス樹脂40～20重量%とからなるプリプレグである。

【0010】 本発明の補強用混合繊維に用いられる炭素繊維または黒鉛繊維としては特に制限がなく、通常の繊維強化複合材料に用いられる炭素繊維、黒鉛繊維がそのまま用いられるが、引張強度3500MPa以上の炭素繊維、黒鉛繊維が好ましく、なかでも、引張強度4500MPa以上、伸度1.7%以上の高強度・高伸度の炭素繊維、黒鉛繊維が最も好ましい。

【0011】 本発明の補強用混合繊維に用いられる熱可塑性繊維としては、熱可塑性樹脂を紡糸して繊維状に成形したものであれば、特に制限がなく使用可能であるが、マトリックスとなる熱硬化性樹脂と相性のよいものが靱性向上効果が大きく好ましい。

【0012】 マトリックス樹脂がエポキシ系樹脂の場合の特に好ましい熱可塑性樹脂の例としてはポリアミドを例示することができる。最終的に複合材料が使用される温度が常温付近の場合にはナイロン12、ナイロン612、ナイロン66、ナイロン6等の結晶性のポリアミドが好ましいが、比較的高温(50℃～90℃)で使用さ

れる場合には、高温での機械的特性の点から、ガラス転移温度 (T_g) が 100°C 以上の非晶性ポリアミドが好ましい。この様な T_g が 100°C 以上の非晶性ポリアミドの具体例としてはエムス社の TR55 およびダイセルヒュルズ社のトロガミド T をあげることができる。

【0013】また、マトリックス樹脂が PMR15 に代表される熱硬化性のポリイミド、ビスマレイミド樹脂等のポリイミド系熱硬化性樹脂の場合には熱可塑性のポリイミド樹脂を紡糸して繊維状に賦形したものが特に好ましい。熱可塑性ポリイミドの代表的具体例としてはチバ

ガイギー社の Matrimid 5218、レンディング社の P-84 をあげることができる。

【0014】これらの熱可塑性樹脂を繊維状に紡糸する方法についても特に制限はなく、通常実施されている方法で紡糸すれば良い。例えば、上記のポリアミドは熔融紡糸、熱可塑性ポリイミドは乾式紡糸で紡糸することができる。

【0015】更に、2種以上の熱可塑性樹脂を複合紡糸することにより得られる芯/鞘構造、海島構造等の構造を有する複合繊維は種々の特性のバランスを取る上で好適に用いられる。特に、エポキシ樹脂をマトリックスとする場合に T_g が 100°C 以上の非晶性ポリアミドを芯とし、 T_g が 100°C 以下の結晶性ポリアミドを鞘とする芯/鞘構造の複合繊維を使用することは靱性向上効果と高温での機械的特性のバランスに優れた複合材料が得られ、特に好ましい。

【0016】また、組成及び、デニール等の異なる2種以上の熱可塑性繊維を組合わせて使用することも可能である。

【0017】熱可塑性繊維の形態としてはモノフィラメントあるいはそれらを束にしたマルチフィラメントが好ましいが必ずしもそれらに限定されるものではない。個々のフィラメントの直径としては 100μ 以下が好ましく、 50μ 以下が特に好ましい。マルチフィラメントとして用いる場合にはトータルデニールで 1000 デニール以下が好ましく、 500 デニール以下が特に好ましい。

【0018】短繊維を紡績して得られるいわゆる紡績糸も使用可能である。

【0019】本発明において、炭素繊維または黒鉛繊維と熱可塑性繊維とを混合して混合繊維を製造する方法についても特に制限はなく、インターレース加工等通常用いられる方法を適宜採用すれば良い。

【0020】本発明において、炭素繊維または黒鉛繊維と熱可塑性繊維との混合比率は炭素繊維または黒鉛繊維 $99\sim 80$ 重量%に対し、熱可塑性繊維 $1\sim 20$ 重量%が適当である。熱可塑性繊維の比率が 1 重量%未満では十分な靱性向上効果が期待できず、逆に熱可塑性繊維を 20 重量%を超えて用いても、靱性向上効果が噴打ちになるだけでなく、プリプレグの取扱性等が低下し、い

ず好ましくない。より好ましい熱可塑性繊維の混合比率は $1\sim 10$ 重量%である。

【0021】本発明における熱硬化性マトリックス樹脂としては、硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂であればいずれも使用可能である。

【0022】代表的な例としてはエポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、シアン酸エステル末端を有する樹脂、アセチレン末端を有する樹脂、ビニル末端を有する樹脂、アリル末端を有する樹脂、ナジック酸末端を有する樹脂があげられる。

【0023】本発明に最も適した熱硬化性マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂が用いられる。特に、アミン類、フェノール類を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、トリグリシジリアミノクレゾールの各種異性体、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられるが、これに限定されない。またこれらのエポキシ樹脂をブロム化したブロム化エポキシ樹脂も用いられる。これらのエポキシ樹脂は単独でも用いられるが、その目的に応じて適宜、2種以上の混合剤として用いられる。

【0024】エポキシ樹脂は通常、硬化剤と組合せて用いられるが、本発明において用いられる硬化剤にも特に制限はなくアミノ基、酸無水物基等エポキシ樹脂と反応しうる官能基を適宜用いることが可能であるがジアミノジフェニルスルホンの各種異性体に代表される芳香族アミノ類およびジシアンジアミド、アミノ安息香酸エステル類が適している。

【0025】本発明における熱硬化性マトリックス樹脂として上記熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂あるいはそのオリゴマーを添加したものを用いることもできる。特にポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン等のいわゆるエンジニアリングプラスチックが耐熱性の点から好ましく、熱硬化性樹脂と反応しうる官能基を分子末端あるいは分子鎖中に有するものがさらに好ましい。

【0026】熱硬化性樹脂成分に対する熱可塑性樹脂成分の添加量は 30 重量%以下が好ましく、 15 重量%以下がより好ましい。熱可塑性樹脂成分の添加量が 30 重量%以上になると系の粘度が高くなりすぎてプリプレグ化時の含浸不良の原因となるだけでなく、プリプレグのタック特性、ドレープ特性が大幅に低下する原因ともなる。

【0027】また熱硬化性樹脂に微粉末シリカなどの無機微粒子やブタジエン/アクリロニトリル共重合体等のエラストマー成分をプリプレグ特性、加工特性、機械的

特性、熱的特性等を犠牲にしない範囲内で少量添加することも可能である。

【0028】本発明における混合繊維と熱硬化性マトリックス樹脂の比率はその目的に応じて適宜設定することが可能であるが、重量比で混合繊維/熱硬化性マトリックス樹脂=60/40~80/20の範囲が適当である。

【0029】本発明における混合繊維と熱硬化性マトリックス樹脂とからプリプレグを製造する方法については特に制限がなく、通常行われている方法がそのまま適用できる。

【0030】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0031】なお、実施例中の配合部数はすべて重量部であり、用いたエポキシ樹脂は以下の通りである。

【0032】YH434L；テトラグリシジルジアミン型エポキシ樹脂（東都化成社製）

ELM-100；トリグリシジルジアミン型エポキシ樹脂（住友化学社製）

エピコート807；ビスフェノールF型エポキシ樹脂（油化シェル社製）

実施例1

非晶性ポリアミド、TR-55（EMS-CHEMIE AG製）を溶融紡糸して得られた熱可塑性繊維（150デニール、18フィラメント）と三菱レイヨン（株）製、高強度中弾性炭素繊維、MR60P（目付 0.45g/m²）とを混合して本発明の混合繊維を得た。（炭素繊維/熱可塑性繊維=96.4/3.6）一方、エピコート807、680g、ELM-100、477g、テトラメチルビスフェノールA、426gを反応容器に仕込み120℃で8時間反応させて、これらの予備反応物を合成し、次いで、この予備反応物35重量部にエピコート807、25重量部とYH434L、40重量部および硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン50重量部を配合し、全体が均一になるまで十分に混合しマトリックス樹脂となるエポキシ樹脂組成物を得た。

【0033】得られた混合繊維と樹脂組成物とから一方方向プリプレグをホットメルト法で製造した。プリプレグのCF目付は190g/m²、エポキシ樹脂含有率は34重量%であった。

【0034】このプリプレグから所定の寸法の小片を切り出し、積層後、オートクレーブ成形で衝撃後圧縮強度測定用の試験片を成形した。（硬化条件：180℃×2時間）この試験片を用いて、SACMA（Suppliers of Advanced Composite Materials Association）のRecommended Method SRM2-88に従って、270lb-in衝撃後の圧縮強度を測定した。

得られた衝撃後の圧縮強度は330MPaであった。

【0035】比較例1

本発明の混合繊維の代わりにMR60Pを単独で用いる他は実施例1と同様に一方方向プリプレグを製造し、実施例1と同様に衝撃後の圧縮強度を測定した。

【0036】得られた衝撃後の圧縮強度は272MPaであった。

【0037】実施例2

TR-55繊維の代わりに、TR-55を芯成分とし、ナイロン12を鞘成分とする芯/鞘構造の熱可塑性複合繊維（トータルデニール 150d、フィラメント数 18fil）を用いる以外は実施例1と同様にプリプレグを製造し、衝撃後の圧縮強度を測定した。得られた衝撃後の圧縮強度は333MPaであった。

【0038】実施例3

TR-55の代わりに、熱可塑性ポリアミド Matrimid 5218（Ciba Geigy社製）を乾式紡糸して得られる繊維（トータルデニール 250d、フィラメント数 24fil）を用いる以外は実施例1と同様に混合繊維を製造した。

【0039】（炭素繊維/熱可塑性繊維=94.2/5.8）

一方、4,4'-Bismaleimidediphenylmethane 100重量部とDiallylbisphenol A 75重量部とを均一に混合することにより、ビスマレイミド系マトリックス樹脂を調製した。

【0040】得られた混合繊維と樹脂組成物とから一方方向プリプレグをホットメルト法で製造した。プリプレグのCF目付は190g/m²、マトリックス樹脂含有率は32重量%であった。

【0041】このプリプレグを用い、実施例1と同様に衝撃後の圧縮強度を測定した。

【0042】得られた衝撃後の圧縮強度は275MPaであった。

【0043】比較例2

本発明の混合繊維の代わりにMR60Pを単独で用いる他は実施例3と同様に一方方向プリプレグを製造し、実施例3と同様に衝撃後の圧縮強度を測定した。

【0044】得られた衝撃後の圧縮強度は220MPaであった。

【0045】

【発明の効果】本発明の混合繊維を補強用繊維として使用した熱硬化性樹脂をマトリックスとするプリプレグは、従来のプリプレグと同等の優れた取扱性を有するだけでなく、熱的性質、機械的性質を損なうことなく、得られる成形物に優れた靱性を賦与できるものであり、航空機用構造材料等として好適に使用される。

フロントページの続き

(72)発明者 秋田 隆

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内